

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Vezető polimereken alapuló fotokatalitikus hatású
összetett elektródok előállítása, jellemzése és
lehetséges alkalmazásai**

Bencsik Gábor

Témavezető:

Dr. Visy Csaba

egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

2012

Szeged

1. Bevezetés

A polimerek szerves vagy szervetlen makromolekulák, amelyek egy vagy több, szabályosan ismétlődő egységből épülnek fel. A szerves polimerek két fő csoportja a természetes makromolekulás vegyületek (poliszacharidok, nukleinsavak, kaucsuk), valamint a mesterséges makromolekulás vegyületek (polisztirol, polietilén-tereftalát, poli(metil-metakrilát)). Ezeknek a szintetikus anyagoknak egyik csoportját képezik a vezető polimerek, amelyeknek a többi, egyébként szigetelő tulajdonságú polimerekkel ellentétben elektromos vezetése nagyságrendekkel megváltoztatható. Ezek két fő csoportja a nyílt szénláncú (poliacetilén) és a poliaromás vagy heteroaromás (polianilin, polipirrol, politiofén) rendszerek, melyek közös tulajdonsága, hogy kiterjedt konjugált π -elektronrendszerrel rendelkeznek.

A vezető polimerek önmagukban is fontosak szabályozható vezetésük és optikai tulajdonságuk alapján. Félvezető sajátságuk és a látható fény elnyelése felveti fotokatalízisben történő felhasználásuk lehetőségét.

Az utóbbi évtizedekben fokozatosan előtérbe került, hogy különböző tulajdonságú anyagok vezető polimerekkel történő kombinálásával új, különleges sajátságokkal rendelkező összetett anyagokat, kompozitokat kaphatunk. Ilyenkor általában szervetlen részecskéket építenek be a szerves vezető polimer mátrixába, de lehetséges ennek a fordítottja is, amikor egy szervetlen anyagba polimerizálják bele a szerves vezető polimert.

Számos kedvező tulajdonságuk folytán a szerves vezető polimereken alapuló módosított elektródok érzékelőkként történő alkalmazásai mind a tudományos, mind az ipari érdeklődés fókuszában állnak. Egyszerű előállításuk, feldolgozhatóságuk, alacsony áruk és viszonylag hosszú élettartamuk mind szükségessé teszik az ilyen irányú fejlesztéseket, és indokolják a további kutatásokat ezen a területen.

2. Célkitűzések

A szakirodalomból nyert, valamint kutatócsoportunk korábbi tapasztalatai alapján új, eddig még nem vagy csak kevésbé vizsgált polimereken alapuló kompozit elektródok előállítását terveztük.

Célunk volt egyrészt a hidrogén-peroxidos utókezeléssel történő szintézismódszer poli(3-oktil-tiofén) és polipirrol alapú vas-oxalát kompozitok előállítására való kiterjesztése.

Ezen túlmenően a vezető polimer/vas-oxalát összetett anyagok elektrokémiai szintézisét is meg kívántuk valósítani. Koncepciónk az volt, hogy a vízben igen rosszul oldódó vas-oxalát jelenlétében egyéb vezetősó nélkül olyan monomert alkalmazzunk, melyből kiindulva vizes közegben is leválasztható elektromosan vezető polimer (pirrol, 3,4-etilén-dioxi-tiofén).

Fontosnak tartottuk továbbá az előállított kompozitok elektrokémiai jellemzését és tulajdonságaik széleskörű tanulmányozását is.

A kutatócsoportunkban folyó korábbi vizsgálatok során fény derült arra, hogy a magnetit tartalmú polipirrol elektródon a hidrogén-peroxid jelenlétéhez köthető, amperometriás technikával mért áram – igen kis koncentrációk esetén is – egyenesen arányos annak koncentrációjával. Így ezt az elektrokatalitikus tulajdonságot részletesebben kívántuk tanulmányozni.

Ebből kiindulva kiemelt célként terveztük a különböző vasvegyületeket, illetve nanorészecskéiket tartalmazó polimerek fotokatalitikus sajátságainak vizsgálatát, a fotoelektrokémiai viselkedés részletes tanulmányozását és az esetleges analitikai alkalmazás lehetőségének felderítését.

3. Kísérleti módszerek

Az elektrokémiai méréseket egy PGSTAT 10 potenciosztát-galvanosztát segítségével (AUTOLAB) végeztük, mely számítógép vezérléssel alkalmas volt dinamikus és stacionárius mérések elvégzésére. Méréseink során klasszikus háromelektrodos elektrokémiai cellát használtunk, ahol a munkaelektrod Pt elektrod volt, de a forgó korongelektrodos vizsgálatokhoz Au elektrodot, míg a spektro-elektrokémiai mérésekhez ITO-val bevont felületű üveglapot alkalmaztunk munkaelektrodként. Minden esetben Ag/AgCl/3M NaCl elektrodot használtunk referenciaelektrodként, melynek potenciálja 0,200 V a SHE-hez képest. Ellenelektrodként Pt lemezt vagy Pt szálat alkalmaztunk. Az elektrokémiai kvarckristály mikromérleggel történő méréseket egy QCA917, EG&G Seiko készülékkel végeztük el, ahol a munkaelektrod a kvarckristályra felvitt Au réteg volt.

A mintáink röntgendiffrakciós vizsgálatához egy Philips PW-1830 típusú röntgen-diffraktométert használtunk ($2\Theta = 2-80^\circ$), a besugárzás a CuK_α vonalán történt ($\lambda = 0,1542$ nm), 40 kV és 30 mA mellett. A kiértékelés során JCPDS kártyák adataival hasonlítottuk össze az általunk mért röntgendiffraktogramok reflexiós értékeit.

Az elektrokémiailag előállított PPy/vas-oxalát kompozit ^{57}Fe Mössbauer spektrumának felvétele 10^9 Bq ^{57}Co (Rh) forrás alkalmazásával transzmissziós módban az ELTE TTK Magkémiai Laboratóriumában történt.

Pásztázó elektronmikroszkópiás méréseinket egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkópon végeztük, a SEM-be beépített Röntec QX2 típusú energiadiszperzív röntgen-analizátor segítségével a felület vizuális vizsgálatával egyidőben lokális elemanalitikai vizsgálatot is végrehajtottunk.

4. Új tudományos eredmények tézisszerű összefoglalása

1. Polipirrol/vas-oxalát és poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén)/vas-oxalát kompozitok kémiai előállítása és vizsgálata

Polipirrol esetén a vastartalmú komponens utólagos beépítését kíséreltem meg, melynek jelenlétét a röntgendiffrakciós mérések során két azonosított reflexió megjelenésével bizonyítottam. A politiofén-származék esetében a röntgendiffrakciós eredmények a hordozó polimer réteges szerkezetét igazolták. A reflexiók intenzitásának csökkenése, valamint eltolódásai alapján arra következtettem, hogy az oktil-tiofén láncok rövidebb és hosszabb távú kölcsönhatásait egyaránt gyengítette a beépülő szervesetlen komponens. Ennek alapján megállapítható, hogy jelenléte mind a gyökkation-gyökkation kölcsönhatást, mind az oldalláncok kölcsönhatásaiból eredő „fésűs”, lamelláris szerkezetet befolyásolta.

2. Polipirrol/vas-oxalát filmek elektrokémiai előállítása és jellemzése

Munkám második részében a kapott eredmények azt bizonyították, hogy sikerült vízben diszpergált vas(II)-oxalát jelenlétében minden egyéb vezetőszó adagolása nélkül polipirrol filmet előállítani. A rétegeképződést elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg (EQCM) technikával is tanulmányoztam. Ezen eredmények azt mutatták, hogy a felületen képződő oxidált állapotú polimer pozitív töltéseit nem kizárólag a legegyszerűbben valószínűsíthető egymagvú komplex anionok, hanem jelentős mértékben a vegyes oxidációs állapotú komplex vas-oxalát ionok kompenzálják. E feltételezést sikerült alátámasztani Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatokkal, melyeknek vas(II) és vas(III) arányra vonatkozó eredményei alapján arra következtettem, hogy a film $[\text{Fe(II)Fe(III)(ox)}_3]^-$ és $[\text{Fe(III)(ox)}_3]^{3-}$ anionokat tartalmaz. A vas(II)/vas(III) arányból számítással nyert adatok jó közelítéssel mutattak egyezést a kvarckristály mikromérleggel mért kísérleti eredményekkel.

3. Poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén)/vas-oxalát rétegek elektrokémiai előállítása és jellemzése

3.1. Eredményeimmel bemutattam, hogy az EDOT elektrokémiai polimerizációja is megvalósítható vas(II)-oxalát jelenlétében oly módon, hogy más elektrolitot nem tartalmaz az oldat. A kapott réteg stabil, redoxi aktivitása is hosszantartó, bomlás vagy túloxidáció jelei nem mutatkoznak rajta. Ha az oldat oldott oxigént tartalmaz, akkor a film redoxi átalakítása aszimmetrikussá válik, és nagy katódos töltéstöbbletet mutat. Bizonyítottam, hogy a többlet katódos töltés az oldott oxigén redukciójával van kapcsolatban.

3.2. A PEDOT/vas-oxalát réteg – mint p típusú félvezető – foto-elektrokatalitikus hatást mutat, ami a film semleges formájának gerjesztéséhez kapcsolódik. A negatív fotoáram függ az oxigén mennyiségétől, ez a függés lineáris korrelációt ad a katódos fotoáram és az oldott oxigén koncentrációja között. Így a PEDOT/vas-oxalát kompozit elektród mint foto-elektrokémiai szenzor felhasználható vizes oldatok oxigénkoncentrációjának mérésére. Elektródunk detektálási határa 1 ppm alatti tartományba esik, és a dinamikus tartomány 20 ppm koncentrációig terjed.

4. Mágneses tulajdonságú polipirrol rétegek szintézise és jellemzése

4.1. A speciális vezetősó (PTO) jelenlétében készített PPy/magnetit hibrid elektród elektrokémiai viselkedését a magnetit nélkül azonos módon előállított polimerével összehasonlítva bizonyítottam a magnetit beépülését, melyre a jelentősen megnövekedett elektroaktivitás utalt. Az eredmények alapján arra következtettem, hogy a PPy/PTO/magnetit hibrid elektród különösen a kis koncentrációk tartományában alkalmas vizes oldatok hidrogén-peroxid tartalmának mennyiségi meghatározására. Ezt a 0 – 400 μM koncentráció-tartományban végzett tranziens és a stacionárius amperometriás mérésekkel támasztottam alá. Az elektród megnövekedett aktivitását jól követhetjük, ha összehasonlítjuk a tiszta polimer viselkedésével. Ez fényt derített arra, hogy a PPy/PTO/magnetit hibrid elektródnak a hidrogén-peroxid elektrokémiai redukciója során tapasztalt jelentős áramnövelő hatása valóban a közismerten katalizátor szerepű magnetit nanorészecskékhez köthető, azaz a hatás beépített formában is megfigyelhető.

4.2. A PPy/PTO/magnetit elektródon oldott oxigén és hidrogén-peroxid együttes jelenlétében amperometriás technikával mért áramok ezek egyidejű redukciójából származnak. Igazoltam azonban, hogy az oxigén zavaró hatása kiküszöbölhető a potenciál értékének célirányos megválasztásával. Bizonyítottam, hogy az általunk optimálisnak talált -0,3 V potenciálon a hidrogén-peroxid redukciója során mért áramok felhasználásával nyert kalibrációs görbék meredeksége azonos mind az oxigén kizárása, mind pedig jelenléte mellett. Kimutattam, hogy a három jelentősen különböző oxigénkoncentráció (oxigén kizárása mellett, illetve levegőből, valamint tiszta oxigénnel telített oldatban) – a kalibrációs görbék párhuzamos eltolódása folytán – ezeknek csupán tengelymetszetét befolyásolja. Ennek jelentőségét abban látom, hogy az elektród oxigénredukcióban történő kalibrációját követően alkalmas lehet a peroxid-koncentráció meghatározására oxigén jelenlétében is, mely képesség példa nélküli a jelenlegi szakirodalomban.

4.3. Megvizsgáltam, hogy a megvilágítás milyen hatással van a PPy/PTO/magnetit elektród imént bemutatott elektrokatalitikus aktivitására. Egyensúlyi oxigénkoncentráció mellett -0,3 V potenciálon a kapott stacionárius fotoáramok a hidrogén-peroxid mennyiségének függvényében szintén lineáris függést mutattak. Összehasonlítva a megvilágítás nélkül és a megvilágítás hatására kapott kalibrációs egyenesek illesztett paramétereit megállapítottam, hogy a megvilágítás esetén kapott meredekség mintegy másfélszerese a megvilágítás nélkül kapott értékeknek, így az elektródon alapuló foto-elektrokémiai hidrogén-peroxid érzékelő későbbi kifejlesztésénél ezen érzékenységnövekedés is hasznosítható.

5. Tudományos közlemények

Az értekezés témájában megjelent tudományos dolgozatok

1. C. Visy, **G. Bencsik**, Z. Németh, A. Vértés:
Synthesis and characterization of chemically and electrochemically prepared conducting polymer/iron oxalate composites
Electrochimica Acta, 53 (2008) 3942-3947
IF=3,078
2. **G. Bencsik**, C. Janáky, E. Kriván, Z. Lukács, B. Endrődi, C. Visy:
Conducting polymer based multifunctional electrodes
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 96 (2009) 421-428
IF=0,557
3. **G. Bencsik**, Z. Lukács, C. Visy:
Photo-electrochemical sensor for dissolved oxygen, based on a poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)/iron oxalate hybrid electrode
Analyst, 135 (2010) 375-380
IF=3,913
4. **G. Bencsik**, C. Janáky, B. Endrődi, C. Visy:
Electrocatalytic properties of the polypyrrole/magnetite hybrid modified electrode towards the reduction of hydrogen peroxide in the presence of dissolved oxygen
Electrochimica Acta, (2011) doi:10.1016/j.electacta.2011.10.100
IF₂₀₁₀=3,642

Az értekezés témájához nem kapcsolódó tudományos dolgozatok

5. E. Kriván, **G. Bencsik**, C. Janáky, P. S. Tóth, B. Roósz, G. Sós, C. Visy:
Study on the electrodeposition of organic and inorganic thermoelectric materials for composite preparation
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 96 (2009) 429-436
IF=0,557
6. C. Janáky, **G. Bencsik**, Á. Rácz, C. Visy, N. R. Tacconi, W. Chanmanee, K. Rajeshwar:
Electrochemical Grafting of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) into a Titanium Dioxide Nanotube Host Network
Langmuir, 26 (2010) 13697-13702
IF=4,268
7. T. Szabó, **G. Bencsik**, G. Kozák, C. Visy, Z. Gingl, K. Hernádi, K. Nagy, G. Váró, L. Nagy:
Interaction between photosynthetic reaction centers and ITO
European Biophysics Journal with Biophysics Letters, 40 (2011) S179
IF₂₀₁₀=2,387
8. K. Hajdu, T. Szabó, M. Magyar, **G. Bencsik**, Z. Németh, K. Nagy, A. Magrez, L. Forró, G. Váró, K. Hernádi, L. Nagy:
Photosynthetic reaction center protein in nanostructures
Phys. Status Solidi B, 248 (2011) 2700-2703
IF₂₀₁₀=1,349

Konferencia részvételek

1. C. Visy, E. Pintér, P. Makra, Z. A. Fekete, C. Janáky, **G. Bencsik**, Á. Patzkó:
Conducting Polymer Based Transition Metal Containing Composites
International Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM),
Saint-Petersburg, 2006 *Szóbeli előadás*
2. C. Visy, I. Csízi, C. Janáky, Z. Fekete, **G. Bencsik**, Á. Patzkó, E. Pintér:
Nanoscale composites of conducting polymers: characterization and possible applications
The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM),
Dublin, 2006 *Szóbeli előadás*
3. C. Visy, C. Janáky, **G. Bencsik**:
Conducting polymer based nanocomposites: characterization and possible applications
Nanotech Northern Europe,
Helsinki, 2007 *Poszter*
4. E. Kriván, C. Janáky, **G. Bencsik**, C. Visy:
Characterization and application possibilities of conducting polymer composites
211th ECS Meeting,
Chicago, Illinois, 2007 *Szóbeli előadás*
5. **G. Bencsik**, C. Visy:
Conducting polymer/iron-oxalate composites: Synthesis and characterization
European Summer School, Magnetic nanoparticles, composite materials and optical applications,
St. Étienne, 2007 *Poszter*
6. C. Visy, E. Kriván, C. Janáky, **G. Bencsik**:
Synthesis and characterization of iron group element compound containing conducting
polymer composites
58th ISE Meeting,
Banff, 2007 *Szóbeli előadás*
7. **G. Bencsik**, C. Visy:
Vezető polimer/vas-oxalát kompozitok kémiai és elektrokémiai előállítás, jellemzése
XXX. Kémiai Előadói Napok,
Szeged, 2007 *Szóbeli előadás*
8. C. Janáky, **G. Bencsik**, E. Peintler-Kriván, C. Visy:
Elektromosan vezető összetett anyagok, kombinált tulajdonságok, új lehetőségek
Ipari Kapcsolatok Napja,
Szeged, 2007 *Poszter*
9. C. Visy, E. Kriván, C. Janáky, **G. Bencsik**:
Conducting polymer composites as new electrodes for clean energy technologies
6th Spring Meeting of ISE,
Foz do Iguaçu, 2008 *Szóbeli előadás*

10. **G. Bencsik**, C. Visy:
Photo-electrochemical Properties of Polypyrrole/Iron Oxalate Composite
1st International Conference on Functional Nanocoatings,
Budapest, 2008 *Poszter*

11. C. Visy, E. Kriván, C. Janáky, **G. Bencsik**:
Conducting Polymer Based Multifunctional Nanocoatings
1st International Conference on Functional Nanocoatings,
Budapest, 2008 *Szóbeli előadás*

12. C. Visy, E. Kriván, C. Janáky, **G. Bencsik**:
Conducting polymer based multifunctional composites
CONPOEX EU6 Meeting,
Borovets, 2008 *Szóbeli előadás*

13. **G. Bencsik**, C. Visy:
Photo-electrochemistry of iron oxalate containing conducting polymers
59th ISE Meeting,
Seville, 2008 *Poszter*

14. C. Visy, **G. Bencsik**, C. Janáky, E. Kriván:
Conducting polymer-based composite catalysts for photo-, magneto- and bio-electrochemistry
59th ISE Meeting,
Seville, 2008 *Szóbeli előadás*

15. **G. Bencsik**, C. Visy:
Synthesis and characterisation of photo-active conducting polymer/iron oxalate composites
Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN),
Szeged, 2008 *Poszter*

16. **G. Bencsik**, C. Janáky, C. Visy:
Electrochemically synthesized conducting polymer based composite thin layer electrodes with
photocatalytic and magnetic behaviour
VI. International Workshop on Electrodeposited Nanostructures (EDNANO),
Berndorf, 2008 *Szóbeli előadás*

17. C. Janáky, **G. Bencsik**, E. Kriván, Á. Patzkó, E. Pintér, C. Visy:
Conducting polymer based multifunctional nanocomposites
Zing Nanomaterials,
Playa del Carmen, 2008 *Szóbeli előadás*

18. C. Janáky, **G. Bencsik**, E. Kriván, Á. Patzkó, E. Pintér, C. Visy:
Multifunctional nanocomposites of conducting polymers
First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials,
Tours, 2009 *Poszter*

19. **G. Bencsik**, Z. Lukács, C. Visy
A ppm-level oxygen sensor, based on the photo-electrochemical behaviour of iron oxalate
containing conducting polymers
7th Spring Meeting of ISE,
Szczyrk, 2009 *Poszter*

20. C. Janáky, **G. Bencsik**, Z. Lukács, B. Endrődi, C. Visy:
Conducting Polymer Based Hybrids for Analytical and Biotechnological Applications
International Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM),
Szczyrk, 2009 *Szóbeli előadás*
21. **G. Bencsik**, Z. Lukács, C. Visy:
Photo-electrochemical Oxygen Sensor Based on a Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Iron
Oxalate Hybrid Electrode
216th ECS Meeting,
Vienna, 2009 *Poszter*
22. **G. Bencsik**, Z. Lukács, C. Visy:
Photo-electrocatalytic reduction of oxygen at a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/iron oxalate
thin layer electrode
2nd International Conference on Functional Nanocoatings,
Dresden, 2010 *Poszter*
23. K. Hajdu, T. Szabó, M. Magyar, **G. Bencsik**, Z. Németh, K. Nagy, A. Magrez, L. Forró, G.
Váró, K. Hernádi, L. Nagy:
Photosynthetic reaction center protein in nanostructures
25th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM),
Kirchberg, 2011 *Poszter*
24. B. Endrődi, C. Janáky, **G. Bencsik**, C. Visy:
Electroreduction and Sensing of Dissolved O₂ and H₂O₂ on a Polypyrrole/Magnetite Hybrid
Electrode
9th Spring Meeting of ISE,
Turku, 2011 *Poszter*
25. T. Szabó, **G. Bencsik**, G. Kozák, C. Visy, Z. Gingl, K. Hernádi, K. Nagy, G. Váró, L. Nagy:
Interaction between photosynthetic reaction centers and ITO
8th European Biophysics Congress,
Budapest, 2011 *Poszter*